

**Europäisches
Patentamt****European
Patent Office****Office européen
des brevets****REC'D 17 OCT 2003****WIPO****PCT****Bescheinigung****Certificate****Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**02017253.2**

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02017253.2
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 31.07.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

ItN- Nanovation GmbH
Untertürkheimer Strasse 25
66117 Saarbrücken
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Keramische Beschichtung für Verbrennungskessel

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

F23D/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Beschreibung

Keramische Beschichtung für Verbrennungskessel

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, wobei man auf die metallische und/oder keramische Oberfläche oder das Produkt eine Mischung aus feinteiligem Bornitrid und einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengrößen im Nanometerbereich und mindestens einem Lösungsmittel aufträgt und die aufgetragene Mischung durch Erhitzen zu einer Beschichtung einbrennt.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin eine keramische Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, die eine Schmelze oder ein Sinterprodukt aus feinteiligem Bornitrid und mindestens einem anorganischen Bindemittel einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich enthält.

20

In Reaktoren und Verbrennungsanlagen, bevorzugt in Müllverbrennungsanlagen und in Prozeß- und Industrieöfen enthalten Kessel- und Ofenräume eine feuerfeste Wandkonstruktion, um den eigentlichen Kesselraum von den Rohr-
aggregaten zu trennen. Dies ist nötig, um die aus Stahl
gefertigte Rohrwand vor hohen Temperaturen und Angriffen
durch korrosive Gase und vor allem durch korrosive Feststoffe zu schützen.

25

30

Die zu schützenden Stahlrohraggregate werden üblicherweise großflächig mit z. B. Rohrwandplatten bzw. feuerfesten Massen, Betonen oder Steinen verkleidet und

35

die Zwischenräume, wie in der deutschen Patentanmeldung 102 06 607.8 beschrieben, mit Beton vergossen, mit Massen verklebt oder mit Luft beaufschlagt. Diese Rohrwandverkleidungen sind keramische Produkte, insbesondere SiC-Platten, Steine und keramische Massen.

In bestimmten Bereichen der Reaktoren, Verbrennungs- und Abhitzeessel ist es jedoch nicht möglich, die Stahlrohraggregate durch das Aufbringen von Rohrwandplatten oder Massen bzw. Beton zu schützen. Um auch hier dem korrosiven Angriff von Schadgasen entgegenzuwirken, wird der Stahl durch Auftragschweißen von Legierungen (sog. Cladding) geschützt. Die Cladding-Arbeiten sind sehr aufwendig und insbesondere in bestehenden Kesseln nur mit hohem Aufwand nachträglich durchzuführen.

Während des Betriebes der Reaktoren und Kessel, insbesondere in Müllverbrennungsanlagen, scheiden sich auf den keramischen Rohrwandplatten, Massen oder Steinen, wie auch auf den aufgeschweißten Legierungen oder Stahlrohren korrosive Feststoffe und Asche ab, die den Wärmeübergang von Brennraum zu Rohrwand hemmen. Diese Abscheidungen müssen in regelmäßigen Abständen entfernt werden, entweder während des Betriebs durch Wasserstrahlen oder häufiger bei Betriebsstillstand durch Sandstrahlen, Bürsten usw. Beide Verfahren sind sehr aufwendig und mit hohen Kosten verbunden. Die Reinigung im Betriebsstillstand erfordert neben einer hohen Ausfallzeit der Anlage auch höchste Sicherheitsmaßnahmen für den Reinigungsdienst.

Oberflächen, die eine schmutzabweisende Wirkung besitzen, bzw. die die Anhaftung von Feststoffen verhindern, werden als Easy-to-clean-Oberflächen (Niederenergieoberflächen durch Ausnutzen des Tefloneffektes) oder als Lotus-Oberflächen (Mikrostrukturierung

von Pflanzen) bezeichnet. Diese Beschichtungen sind im Stand der Technik bekannt; da aber alle diese Beschichtungen ein organisches Grundgerüst besitzen, sind diese Schichten nicht hochtemperaturstabil und können im vor-
5 liegenden Fall nicht eingesetzt werden.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben liegen darin, eine Beschichtung sowohl für die Stahlrohraggregate direkt als auch für die feuerfesten
10 Rohrwandverkleidungen zu finden, die die beschriebenen Anhaftungen deutlich verringert und somit z. B. einen auf Dauer gleichmäßigen Wärmeübergang gewährleistet. Bei dem direkten Auftrag auf die Stahlrohraggregate muß die Schicht zusätzlich noch korrosionshemmende Eigenschaften
15 aufweisen. Neben dem direkten Einbaubereich beschichteter Stahlrohre und feuerfester Stahlrohrverkleidungen sollte die keramische Schicht auch direkt im Kessel oder Reaktor auftragbar sein und sich durch die Temperaturen im betriebenen Kessel verfestigen lassen, um so aufwendige Reparaturarbeiten zu vermeiden. Diese Forderungen gehen
20 weit über den Stand der Technik hinaus.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die beanspruchte keramische Beschichtung sowie das beanspruchte
25 Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung gelöst.

Durch einen keramischen Versatz, der feinteiliges Bornitrid-Pulver, vorzugsweise mit einer Primärteilchen-
30 gröÙe zwischen 50 nm und 50 µm, insbesondere zwischen 500 nm und 5 µm, sowie ein anorganisches Bindersystem und mindestens ein Lösungsmittel enthält, gelingt die Herstellung eines Beschichtungsmaterials, das sich in dem Fachmann bekannter Art, insbesondere über Sprühen,
35 Rakeln, Rollen, Tauchen oder Fluten sowohl auf

metallische als auch auf keramische Oberflächen applizieren läßt. Oberhalb 400°C läßt sich eine so applizierte Schicht verfestigen. Wie bereits in der deutschen Patentanmeldung 101 27 494.7 beschrieben, können solche Schichten als Hochtemperatur-easy-to-clean-Schichten eingesetzt werden.

Die Easy-to-clean-Eigenschaft der erfindungsgemäßen Schicht beruht auf der Anwesenheit von Bornitridpartikeln, die in der obersten Schicht der Beschichtung aufkonzentriert vorliegen. Als anorganisches Bindersystem dienen anorganische Nanoteilchen, insbesondere der Verbindungen Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, ZrO_2 , Y-ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 und SnO_2 , oder eine Vorläuferverbindung hierfür, welche sich im Laufe des Herstellungsverfahrens zu Nanoteilchen einer der genannten Verbindungen umsetzt. Alternativ können auch glasartige Bindersysteme auf Basis von Metallorganyl-Verbindungen verwendet werden.

Als Lösungsmittel können alle dem Fachmann bekannten Alkohole und Wasser, bevorzugt aber Butoxyethanol, Ethanol und Wasser, und insbesondere bevorzugt eine Kombination dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Das Aufbringen der Hochtemperatur-easy-to-clean-Schicht auf die metallische Rohrwand gelingt, indem z. B. der Stahlkessel zunächst, z. B. durch Sandstrahlen, gereinigt wird. Die erfindungsgemäße Beschichtung wird z. B. durch Sprühen oder Rollen aufgebracht. Anschließend wird der Kessel im Normalbetrieb erhitzt, so daß die Verfestigung der Schicht auf dem metallischen Substrat erfolgt. Da sich die erfindungsgemäße Schicht auch eignet, um beschädigte Stellen einer einmal applizierten Schicht im Stahlkessel nachträglich zu reparieren, können Reparaturarbeiten sehr einfach durchgeführt werden. Die ange-

sprochenen Arbeiten können bei jeder Revision oder einfach nach Bedarf durchgeführt werden.

Das Aufbringen der Hochtemperatur-easy-to-clean-Schicht auf die keramisch abgekleidete Rohrwand gelingt ebenfalls, indem der Stahlkessel zunächst, z. B. durch Sandstrahlen, gereinigt und dann über Sprühen oder Rollen beschichtet wird. Auch hier reicht die normale Temperatur eines betriebenen Kessels aus, um die Schicht zu verdichten. Die Beschichtung der keramischen Platten kann aber auch bereits bei der Herstellung, also bei dem Brand der keramischen Platten, Steine oder Massen, insbesondere der SiC-Platten, erfolgen. Hierzu wird die erfindungsgemäße Schicht über Sprühen, Rakeln, Tauchen oder Rollen auf die Steine aufgetragen, bevor diese zur Fertigstellung gebrannt werden.

Beispiel 1

7,5 g Bornitrid werden in 14,55 g 2-Butoxyethanol aufgenommen. Zu dieser Mischung werden 16,62 g einer zweiten Mischung gegeben, bestehend aus 2,88 g Tetraetoxysilan, 9,86 g Methyltriethoxysilan, 2,26 g nanoskaliges SiO_2 (Teilchendurchmesser 5 bis 15 nm) und 1,62 g Wasser.

Nach erfolgter Zugabe wird 30 Minuten gerührt. Nach Reinigung des Kesselraumes erfolgt der Auftrag des Beschichtungsmaterials mittels Sprühen, Rakeln oder Rollen. So applizierte Schichten werden während des Kesselbetriebes "in situ" verdichtet. Alternativ kann die Schicht auch vor dem Kesselbetrieb mittels einer Flamme verdichtet werden.

Beispiel 2

Zu 700 g einer salpetersauren wässrigen Lösung werden portionsweise 100 g nanoskaliges ZrO_2 (Partikeldurch-

messer 10 nm) gegeben, dann werden portionsweise unter Rühren 200 g Bornitrid zugesetzt. Der Schlicker wird ca. eine Stunde gründlich gerührt und dann mit 88 g einer 30 Gew.-%-igen PVA-Lösung versetzt. Die Keramiksuspension
5 kann über einen Sprühprozess auf das Substrat appliziert werden. Nach Trocknen bei Raumtemperatur erfolgt die thermische Verfestigung.

Die erfinderische Tätigkeit der vorliegenden Erfindung kann z. B. in den hervorragenden Eigenschaften der
10 vorgeschlagenen keramischen Beschichtung gesehen werden. Auch das hier vorgeschlagene Verfahren läuft überraschend glatt und unter geringem Arbeitsaufwand ab, was hier anhand des nanoskaligen Zirkonoxids erläutert wird, sinn-
15 gemäß aber auch für die anderen als Bindemittel vorgeschlagenen anorganischen Verbindungen gilt.

Die Nanoteilchen von Zirkonoxid besitzen eine große Oberfläche bis 250 m²/g und beim Produkt liegt die Hälfte
20 ihrer Atome an der Oberfläche. Dies bedeutet, daß die Diffusion (die Ursache für das Sintern bzw. Brennen einer Keramik ist) deutlich früher beginnt, als die Diffusion von größeren Teilchen. Nanoskaliges Zirkonoxid ist bereits bei 1000°C, µm-großes Zirkonoxid erst bei 1600°C zu
25 seiner theoretischen Dichte gesintert. Für einen Binder bedeutet dies, daß sich die Schicht bereits mehrere 100°C früher zu verfestigen beginnt.

EPO - Munich
80
31. Juli 2002

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen,
dadurch gekennzeichnet, daß man auf die metallischen und/oder keramischen Oberflächen oder das Produkt eine Mischung aus feinteiligem Bornitrid, mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich und mindestens einem Lösungsmittel und/oder Wasser aufträgt und die aufgetragene Mischung durch Erhitzen zu einer Beschichtung einbrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen von metallischen Rohrwänden, keramischen Rohrwandplatten, Steinen und Auskleidungsmassen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen mit der Beschichtung versieht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen von Teilen von Müllverbrennungsanlagen mit der Beschichtung versieht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel im wesentlichen Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, ZrO_2 , Y-ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 und/oder SnO_2 oder eine Vorläuferverbindung hierfür enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Bindemittel eine metallorganische Verbindung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Verbindung eine Silan- oder Siloxanverbindung enthält.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silanverbindung eine Mischung aus Tetraethoxysilan, Trimethoxymethylsilan und Kieselsol enthält.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel einer mittleren Teilchengröße von < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, insbesondere < 20 nm aufweist.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel im wesentlichen Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Butoxyethanol und/oder Wasser enthält.

20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel eine Mischung aus Ethanol, 2-Butoxyethanol und Wasser enthält.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einbrennen der aufgetragenen Mischung durch Erhitzen im laufenden Betrieb von Reaktor, Prozeßanlage oder Verbrennungsanlage durchführt.

30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einbrennen der aufgetragenen Mischung vor Betriebsaufnahme von Reaktor, Pro-

zeßanlage oder Verbrennungsanlage durch Erhitzen auf mindestens 400°C durchführt.

- 5 13. Verfahren zur Reparatur einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine beschädigte Beschichtung durch teilweisen oder
- 10 vollständigen Auftrag der Beschichtung auf die beschädigte Beschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 repariert.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung durch Spülen, Rollen, Tauchen und/oder Fluten aufträgt.
- 20 15. Keramische Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, enthaltend eine Schmelze oder ein Sinterprodukt aus feinteiligem Bornitrid und mindestens einem anorganischen Bindemittel einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich.
- 25 16. Keramische Beschichtung nach Anspruch 15, erhältlich durch
- 30 a) Auftragen einer Mischung aus feinteiligem Bornitrid, mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich, und mindestens einem Lösungsmittel auf die metallische und/oder keramische Oberfläche und
- b) Einbrennen der Mischung.
17. Keramische Beschichtung nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Binde-

mittel eine mittlere Teilchengröße von < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, insbesondere < 20 nm aufweist.

- 5 18. Schmutzabweisende Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, erhältlich durch
- 10 a) Auftragen einer Mischung aus feinteiligem Bornitrid, mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich, und mindestens einem Lösungsmittel auf die metallische und/oder keramische Oberfläche und
- b) Einbrennen der Mischung.

EPO - Munich
80
31. Juli 2002

Zusammenfassung

Keramische Beschichtungen für Verbrennungskessel

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Schichten auf metallischen und/oder keramischen Flächen, insbesondere auf Rohrwänden und Rohrwandverkleidungen in Kesseln, um die beschichteten Flächen vor Korrosion und Anhaftungsproblemen zu schützen; sowie die nach einem solchen Verfahren herstellbaren Schichten.

Die keramischen Schichten zeichnen sich dadurch aus, daß die Schicht einerseits Bornitrid enthält, zum Ausbilden einer Niederenergieoberfläche, und andererseits als temperaturstabilen Bindemittel keramische Nanoteilchen verwendet werden, die aufgrund ihrer hohen spezifischen Pulveroberflächen als Bindemittel wirken, oder aber alternativ glasartige Bindersysteme auf Basis von Metallorganylverbindungen.